(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-279122 (P2001-279122A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FΙ	テーマュード(参考)
C O 9 B 55/00		C 0 9 B 55/00	A 2C056
B41J 2/01		B41M 5/00	E 2H086
B41M 5/00		C 0 9 B 67/40	4 J 0 3 9
C 0 9 B 67/40		C 0 9 D 11/00	
C 0 9 D 11/00		B41J 3/04	101Y
		審查請求未請求	請求項の数9 OL (全38頁)
(21)出願番号	特願2000-91583(P2000-91583)	(71)出願人 000005201	
(22)出願日	平成12年3月29日(2000.3.29)		フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地
		(72)発明者 川岸 俊雄	推
		神奈川県南	南足柄市中沼210番地 富士写真
		フイルム杉	株式会社内
	•	(72)発明者 矢吹 嘉治	A
		神奈川県南 フイルム板	有足柄市中招210番地 富士写真 株式会社内

(74)代理人 100079049

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字し た際の発色性・色調に優れ、取扱性、臭気性、安全性、 耐水性、耐光性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能と し、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用イ ンク等に好適な着色組成物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)例えば式(D-2)で表さ れる油溶性染料を含有する着色組成物である。油溶性染 料が水性媒体中に分散されてなる態様、沸点が150℃ 以上であり、かつ25℃における比誘電率が3~12で ある高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を水性媒体中 に分散してなる染料分散物を含む態様、油溶性染料と油 溶性ポリマーとを含有する着色微粒子が水性媒体中に分 散されてなる着色微粒子分散物を含む態様、などが好ま LV.

$$\begin{array}{c|c} R_7 & O & O & Z \\ & & & & \\ R_8 & & & & \\ & & & & \\ R_9 & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ R_1 & & & \\ & & & \\ R_2 & & & \\ & & & \\ & & & \\ \end{array}$$

弁理士 中島 淳 (外3名)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される油溶性染料を含 有することを特徴とする着色組成物。

ì

【化1】

前記式(1)中、R1、R2、R3及びR4は、各々独立 に、水素原子又は置換基を表す。Mは、-OL基又は-N (R_s) (R_s) を表す。Lは、水素原子又は電荷を中 和するために必要なカチオン種を表す。Rs及びRsは、 各々独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ア シル基又はスルホニル基を表す。R1とR2と、R3とR4 と、R₅とR₆と、R₂とR₅と、又は/及び、R₄とR₆と は、互いに結合して5員、6員又は7員の環を形成して もよい。Rz及びRsは、各々独立に、水素原子又は置換 20 が低下したり、耐光性が悪い、という問題がある。 基を表す。R₇とR₈とは、互いに結合して環を形成して もよい。Y及びZは、水素原子又は置換アリール基を表 し、一方が水素原子の時、他方は置換アリール基を表 す。Qは、5又は6員の、含窒素ヘテロ環を形成するの に必要な非金属原子群を表す。

【請求項2】 油溶性染料が水性媒体中に分散されてな る請求項1に記載の着色組成物。

【請求項3】 沸点が150℃以上であり、かつ25℃ における比誘電率が3~12である高沸点有機溶媒に溶 解した油溶性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散 30 物を含む請求項2に記載の着色組成物。

【請求項4】 油溶性染料と油溶性ポリマーとを含有す る着色微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子 分散物を含む請求項2に記載の着色組成物。

【請求項5】 着色微粒子分散物が高沸点有機溶媒を含 有する請求項4に記載の着色組成物。

【請求項6】 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶 性染料が分散されてなる請求項4又は5に記載の着色組 成物。

【請求項7】 インク組成物に用いられる請求項1から 40 る。 6のいずれかに記載の着色組成物。

【請求項8】 請求項1から7のいずれかに記載の着色 組成物を含むことを特徴とするインクジェット用イン

【請求項9】 請求項8に記載のインクジェット用イン クを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット 記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、筆記用水性イン

ク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色 組成物、該着色組成物を含有し、サーマル、圧電、電界 又は音響の各インクジェット方式に好適なインクジェッ ト用インク、及びそれを用いたインクジェット記録方法 に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴い、イ ンクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で も、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されてい 10 る。インクジェット用インクとしては、油性インク、水 性インク、固体状インクが知られているが、これらの中 でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水 性インクが有利であり、水性インクが主流となってい

【0003】前記水性インクに水溶性染料を用いるのは インクの製造が容易、保存安定性に優れる、色調が良好 で色濃度が高い、という利点がある。しかし、その一 方、前記水溶性染料は、耐水性が悪く、いわゆる普通紙 に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や 分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-1 10126号、同10-195355号等の各公報にお いて提案されている。ところが、これらの水性インクの 場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言い難 く、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安 定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い、 等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一 般に色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現 性に問題がある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平 6-340835号、同7-268254号、同7-2 68257号、同7-268260号の各公報には、ウ レタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方 法が提案されている。しかしながら、これらの場合、色 調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃 度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散 安定性や耐水性も必ずしも十分でない、という問題があ

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来に おける諸問題を解決し、紙依存性がなく、任意に選択し た紙に印字した際の発色性・色調に優れ、取扱性、臭気 性、安全性、耐水性、耐光性等に優れ、高記録濃度・高 画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、 情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成 物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェッ ト方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った 50 際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依

存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・ 色調に優れ、かつ耐水性、耐光性に優れるインクジェッ ト用インク、及び、該インクジェット用インクを用い、 高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供す ることを目的とする。

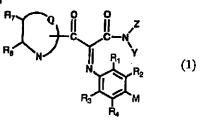
[0007]

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため の手段は以下の通りである。即ち、

<1> 下記式(1)で表される油溶性染料を含有する ことを特徴とする着色組成物である。

[8000]

【化2】



【0009】前記式(1)中、R₁、R₂、R₃及びR 4は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Mは、 -OL基又は-N(R₅)(R₆)を表す。Lは、水素原 子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表す。 Rs及びRsは、各々独立に、アルキル基、アリール基、 ヘテロ環基、アシル基又はスルホニル基を表す。R1と R₂と、R₃とR₄と、R₅とR₆と、R₂とR₅と、又は/ 及び、R₄とR₆とは、互いに結合して5員、6員又は7 員の環を形成してもよい。R₇及びR₈は、各々独立に、 水素原子又は置換基を表す。RzとRsとは、互いに結合 して環を形成してもよい。Y及びZは、水素原子又は置 30 4は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Mは、 換アリール基を表し、一方が水素原子の時、他方は置換 アリール基を表す。Qは、5又は6員の、含窒素ヘテロ 環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

<2> 油溶性染料が水性媒体中に分散されてなる前記 <1>に記載の着色組成物である。

<3> 沸点が150℃以上であり、かつ25℃におけ る比誘電率が3~12である高沸点有機溶媒に溶解した 油溶性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含 む前記<2>に記載の着色組成物である。

微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子分散物 を含む前記<2>に記載の着色組成物である。

<5> 着色微粒子分散物が高沸点有機溶媒を含有する 前記<4>に記載の着色組成物である。

<6> 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料 が分散されてなる前記<4>又は<5>に記載の着色組 成物である。

< 7> インク組成物に用いられる前記<1>から<6 >のいずれかに記載の着色組成物である。

<8> 前記<1>から<7>のいずれかに記載の着色 50 基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキ

組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インク である。

<-9> 前記<8>に記載のインクジェット用インクを 用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録 方法である。

[0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色組成物、イン クジェット用インク及びインクジェット記録方法につい て説明する。

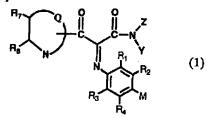
10 【0011】(着色組成物)本発明の着色組成物は、油 溶性染料を含有してなり、該油溶性染料が水系媒体中に 分散されてなる。前記水性媒体としては、少なくとも水 を含有していればよく、具体的には、水、又は、水と水 混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて、界面活性 剤、乾燥防止剤(湿潤剤)、安定剤、防腐剤等の添加剤 を添加したものが好適に挙げられる。

【0012】-油溶性染料-

前記油溶性染料は、下記式(1)で表される化合物であ り、油溶性アゾメチン色素である。

20 [0013]

【化3】



【0014】前記式(1)中、R₁、R₂、R₃及びR -OL基又は-N(R₅)(R₅)を表す。Lは、水素原 子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表す。 Rs及びRsは、各々独立に、アルキル基、アリール基、 ヘテロ環基、アシル基又はスルホニル基を表す。R1と R_2 と、 R_3 と R_4 と、 R_5 と R_6 と、 R_2 と R_5 と、又は/ 及び、R₄とR₆とは、互いに結合して5員、6員又は7 員の環を形成してもよい。R7及びReは、各々独立に、 水素原子又は置換基を表す。RzとRsとは、互いに結合 して環を形成してもよい。Y及びZは、水素原子又は置 <4> 油溶性染料と油溶性ポリマーとを含有する着色 40 換アリール基を表し、一方が水素原子の時、他方は置換 アリール基を表す。Qは、5又は6員の、含窒素ヘテロ 環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

> 【0015】R₁、R₂、R₃及びR₄で表される前記置換 基としては、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキ ル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シ クロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、ア ルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒド ロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、 アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ

シカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキ シ基、アミノ基 (アニリノ基を含む)、アシルアミノ 基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル アミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルフ アモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルア ミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ 基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、ア ルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリ ールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニ ル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリ 10 ール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホ スフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルア ミノ基、シリル基、などが挙げられる。

【0016】前記ハロゲン原子としては、例えば、塩素 原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

【0017】前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状 若しくは環状の置換又は無置換のアルキル基が挙げら れ、アルキル基以外に、シクロアルキル基、ビシクロア ルキル基、環構造が多いトリシクロ構造などが含まれ

【0018】前記アルキル基の中でも、炭素数1~30 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロ ピル基、イソプロピル基、tーブチル基、nーオクチル 基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエ チル基、2-エチルヘキシル基)が好ましい。前記シク ロアルキル基の中でも、炭素数3~30の置換又は無置 換のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シ クロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基) が好ましい。前記ビシクロアルキル基の中でも、炭素数 5~30の置換又は無置換のビシクロアルキル基、つま 30 4-t-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ り炭素数5~30のビシクロアルカンから水素原子を一 個取り去った一価の基(例えば、ビシクロ[1,2, 2] ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2] オク タン-3-イル基)が好ましい。以下に説明する置換基 中のアルキル基 (例えば、アルキルチオ基のアルキル 基)もこのような概念のアルキル基を表す。

【0019】前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐 状若しくは環状の置換又は無置換のアルケニル基が挙げ られ、アルケニル基以外に、シクロアルケニル基、ビシ クロアルケニル基が含まれる。

【0020】前記アルケニル基の中でも、炭素数2~3 0の置換又は無置換のアルケニル基 (例えば、ビニル 基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基) が好ましい。前記シクロアルケニル基の中でも、炭素数 3~30の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つま り炭素数3~30のシクロアルケンの水素原子を一個取 り去った一価の基(例えば、2-シクロペンテンー1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基)が好ましい。 前記ビシクロアルケニル基の中でも、置換又は無置換の ビシクロアルケニル基が挙げられ、炭素数5~30の置 50 換又は無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合 を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去っ た一価の基(例えば、ビシクロ[2, 2, 1] ヘプトー 2-エン-1-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクト -2-エン-4-イル基)が好ましい。

【0021】前記アルキニル基の中でも、炭素数2~3 0の置換又は無置換のアルキニル基が好ましく、例え ば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエ チニル基、などが好ましい。

【0022】前記アリール基の中でも、炭素数6~30 の置換又は無置換のアリール基が好ましく、例えば、フ エニル基、pートリル基、ナフチル基、mークロロフェ ニル基、oーヘキサデカノイルアミノフェニル基、など・ が好ましい。

【0023】前記ヘテロ環基の中でも、5員若しくは6 員の置換若しくは無置換の芳香族又は非芳香族のヘテロ 環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基が好 ましく、炭素数3~30の5員若しくは6員の芳香族の ヘテロ環基がより好ましく、例えば、2-フリル基、2 ーチエニル基、2ーピリミジニル基、2ーベンゾチアゾ リル基、などが特に好ましい。

【0024】前記アルコキシ基の中でも、炭素数1~3 0の置換又は無置換のアルコキシ基が好ましく、例え ば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエト キシ基、などがより好ましい。

【0025】前記アリールオキシ基の中でも、炭素数6 ~30の置換又は無置換のアリールオキシ基が好まし く、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、 基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基、などが より好ましい。

【0026】前記シリルオキシ基の中でも、炭素数3~ 20のシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリメチル シリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、 などがより好ましい。

【0027】前記ヘテロ環オキシ基の中でも、炭素数2 ~30の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基が好まし く、例えば、1-フェニルテトラゾールー5-オキシ 40 基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、などがより好

【0028】前記アシルオキシ基の中でも、ホルミルオ キシ基、炭素数2~30の置換又は無置換のアルキルカ ルボニルオキシ基、炭素数6~30の置換又は無置換の アリールカルボニルオキシ基、などが好ましく、例え ば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイル オキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ 基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基、などが より好ましい。

【0029】前記カルバモイルオキシ基の中でも、炭素

数1~30の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基が 好ましく、例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキ シ基、N、N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホ リノカルボニルオキシ基、N、N-ジ-n-オクチルア ミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイ ルオキシ基、などがより好ましい。

【0030】前記アルコキシカルボニルオキシ基の中で も、炭素数2~30の置換又は無置換アルコキシカルボ ニルオキシ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル オキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、 t - ブトキシ 10 カルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ 基、などがより好ましい。

【0031】前記アリールオキシカルボニルオキシ基の 中でも、炭素数7~30の置換又は無置換のアリールオ キシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、フェノキ シカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボ ニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシ カルボニルオキシ基、などがより好ましい。

【0032】前記アミノ基の中でも、アミノ基以外に、 炭素数1~30の置換又は無置換のアルキルアミノ基、 炭素数6~30の置換又は無置換のアニリノ基、などが 挙げられ、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチ ルアミノ基、アニリノ基、N-メチル-アニリノ基、ジフ ェニルアミノ基、などが好ましい。

【0033】前記アシルアミノ基の中でも、ホルミルア ミノ基、炭素数1~30の置換又は無置換のアルキルカ ルボニルアミノ基、炭素数6~30の置換又は無置換の アリールカルボニルアミノ基、などが好ましく、例え ば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイル アミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンソイルアミノ基、 3, 4, 5- トリーn- オクチルオキシフェニルカルボ ニルアミノ基、などがより好ましい。

【0034】前記アミノカルボニルアミノ基の中でも、 炭素数 1 ~ 3 0 の置換又は無置換のアミノカルボニルア ミノが好ましく、例えば、カルバモイルアミノ基、N、 N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N、N-ジエ チルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニル アミノ基、などがより好ましい。

【0035】前記アルコキシカルボニルアミノ基の中で ニルアミノ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル アミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t-ブトキシ カルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニ ルアミノ基、Nーメチルーメトキシカルボニルアミノ 基、などがより好ましい。

【0036】前記アリールオキシカルボニルアミノ基の 中でも、炭素数7~30の置換又は無置換のアリールオ キシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、フェノキ シカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニル アミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニル 50 炭素数7~30の置換又は無置換のアリールカルボニル

アミノ基、などがより好ましい。

【0037】前記スルファモイルアミノ基の中でも、炭 素数0~30の置換又は無置換のスルファモイルアミノ 基が好ましく、例えば、スルファモイルアミノ基、N、 N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オク チルアミノスルホニルアミノ基、などがより好ましい。 【0038】前記アルキル及びアリールスルホニルアミ ノ基の中でも、炭素数1~30の置換又は無置換のアル キルスルホニルアミノ基、炭素数6~30の置換又は無 置換のアリールスルホニルアミノ基、などが好ましく、 例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニル アミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、pーメチルフ ェニルスルホニルアミノ基、などがより好ましい。

【0039】前記アルキルチオ基の中でも、炭素数1~ 30の置換又は無置換のアルキルチオ基が好ましく、例 えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシル チオ基、などがより好ましい。

【0040】前記アリールチオ基としては、炭素数6~ 20 30の置換又は無置換のアリールチオ基が好ましく、流 えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m ーメトキシフェニルチオ基、などがより好ましい。

【0041】前記ヘテロ環チオ基の中でも、炭素数2~ 30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基が好ましく、例 えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテト ラゾールー5ーイルチオ基、などがより好ましい。

【0042】前記スルファモイル基の中でも、炭素数0 ~30の置換又は無置換のスルファモイル基が好まし く、例えば、N-エチルスルファモイル基、N- (3-30 ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N. N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイ ル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル) スルファモイル基、などがより 好ましい。

【0043】前記アルキル及びアリールスルフィニル基 の中でも、炭素数1~30の置換又は無置換のアルキル スルフィニル基、6~30の置換又は無置換のアリール スルフィニル基、などが好ましく、例えば、メチルスル フィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィ も、炭素数2~30の置換又は無置換アルコキシカルボ 40 ニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基、などがよ り好ましい。

> 【0044】前記アルキル及びアリールスルホニル基の 中でも、炭素数1~30の置換又は無置換のアルキルス ルホニル基、6~30の置換又は無置換のアリールスル ホニル基、などが好ましく、例えば、メチルスルホニル 基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基、などがより好ましい。

> 【0045】前記アシル基の中でも、ホルミル基、炭素 数2~30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基。

基、などが好ましく、例えば、アセチル基、ピバロイル 基、2ークロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイ ル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基、 などがより好ましい。

【0046】前記アリールオキシカルボニル基の中でも、炭素数7~30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニル基、ロークロロフェノキシカルボニル基、mーニトロフェノキシカルボニル基、pーtーブチルフェノキシカルボニル基、などがより好ましい。

【0047】前記アルコキシカルボニル基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換アルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tーブトキシカルボニル基、nーオクタデシルオキシカルボニル基、などが好ましい。

【0048】前記カルバモイル基の中でも、炭素数1~30の置換又は無置換のカルバモイルが好ましく、例えば、カルバモイル基、Nーメチルカルバモイル基、N, Nージーnーオクチルカルバモイル基、Nー(メチルスルホニル)カルバモ 20 る。イル基、などが好ましい。

【0049】前記アリール及びヘテロ環アゾ基の中でも、炭素数6~30の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数3~30の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、炭素数3~30の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、などが好ましく、例えば、フェニルアゾ基、pークロロフェニルアゾ基、5ーエチルチオー1,3,4ーチアジアゾールー2ーイルアゾ基、などがより好ましい。前記ホスクシンイミド、Nーフタルイミド、などが好ましい。前記ホスフィノ基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィノ基が好ましく、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィール基、などが好ましい。前記ホスフィニル基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニル基が好ましく、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基、などが好ましい。

【0051】前記ホスフィニルオキシ基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基が好ましく、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、などがより好ましい。前記ホスフィニルアミノ基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基が好ましく、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基、などがより好ましい。

【0052】前記シリル基の中でも、炭素数3~30の 置換又は無置換のシリル基が好ましく、例えば、トリメ チルシリル基、tーブチルジメチルシリル基、フェニル ジメチルシリル基、などがより好ましい。 【0053】R₁、R₂、R₃及びR₄で表される前記置換基は、更に置換基を有してもよく、その場合の置換基としては、R₁、R₂、R₃及びR₄で表される前記置換基と同じものが好ましい。 2個以上の置換基で置換されている場合、それらの置換基は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

【0054】Lが電荷を中和するために必要なカチオン種の場合、該カチオン種としては、金属カチオン種(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、亜鉛)、有機カチオン種(例えば、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウム)、等が挙げられる。これらのカチオン種は、前記油溶性染料と1:1の塩の形成に限らず、複数個の油溶性染料との塩を形成してもよい。

【0055】R₅及びR₅の好ましい例としては、前記R 1、R₂、R₅及びR₄で表される前記置換基で説明したア ルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキ ルスルホニル基及びアリールスルホニル基と同じであ る

【0056】 R_7 及び R_8 で表される置換基は、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表される前記置換基と同じである。 R_7 及び R_8 で表される置換基は、更に置換基を有してもよく、その場合の好ましい置換基としては、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表される前記置換基と同じである。 2個以上の置換基で置換されている場合、それらの置換基は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

ド、N-フタルイミド、などが好ましい。前記ホスフィ 【0057】Y又はZで表される置換アリール基は、フノ基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホス 30 エニル基又はナフチル基に前記R₁、R₂、R₃及びR₄でフィノ基が好ましく、例えば、ジメチルホスフィノ基、 表される前記置換基を有する基を表す。

【0058】 R_7 と R_8 とは、互いに結合して $5\sim7$ 員の環を形成してもよい。該環を形成する場合、該環としては、ベンゼン環が好ましく、ベンゼン環上に置換基を有していてもよい。該置換基としては、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表される前記置換基が好ましい。

【0059】ここで、前記油溶性染料の好ましい範囲について説明する。前記式(1)において、Mが-OLである場合、Lは電荷を中和するために必要なカチオン種のであるのが好ましい。前記カチオン種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムが好適に挙げられる。

【0060】Mが-OLである場合、R₁~R₄は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ50 基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニト

ロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリ ールスルホニル基及びアシルオキシ基が好ましく、水素 原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基、ア ルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルコキシ 基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカル ボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシル 基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、スルファモ イル基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル 基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0061】Mが-N(Rs)(Rs)である場合、Rs 及びReとしては、アルキル基、アリール基及びヘテロ 環基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0062】Mが-N(R₅)(R₆)である場合、好ま しいR₁~R₄及びより好ましいR₁~R₄は、前記Mが一 OY基である場合における、好ましいR₁~R₄及びより 好ましいR₁~R₄と同じである。

【0063】前記式(1)においてQは、Rzが結合す *

(1a)

*る炭素原子、Rsが結合する炭素原子、及び窒素原子と 共に、5員の含窒素ヘテロ環を形成するのが好ましい。 【0064】R₇及びR₈は、水素原子、ハロゲン原子、 アルキル基、アシルアミノ基、アルキル及びアリールス ルホニルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ア リールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル 基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スル ホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル 基、及びアリールスルホニル基、が好ましく、RマとRs とは、互いに結合してベンゼン環を形成することも好ま LIV.

【0065】前記式(1)で表されるアゾメチン色素の 中でも、下記式(1a)~(1f)で表されるものが好 ましい。

[0066] 【化4】

(1b)

(1d)

(1e)
$$R_{24}$$
 R_{22}
 R_{23}
 R_{1}
 R_{3}
 R_{4}

(1e)
$$R_{24}$$
 R_{22} R_{1} R_{2} R_{1} R_{2}

【0068】前記式(1a)及び(1b)において、R 11は、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環 基を表す。R₁₂、R₁₃及びR₁₄は、水素原子、ハロゲン

$$\begin{array}{c|c} R_{12} & R_{13} & C & Z \\ R_{11} & R_{15} & R_{17} & R_{2} \\ R_{3} & R_{4} & R_{4} \end{array}$$

$$(\mathsf{R}_{23})_n = (\mathsf{R}_{24})_{0} \quad 0 \quad \mathsf{Z}$$

$$\mathsf{R}_{21} \quad \mathsf{R}_{1} \quad \mathsf{Y}$$

$$\mathsf{R}_{3} \quad \mathsf{R}_{4}$$

(1f)
$$R_{26}$$
 R_{26}
 R_{26}
 R_{25}
 R_{25}
 R_{25}
 R_{25}
 R_{1}
 R_{1}
 R_{2}
 R_{3}
 R_{4}

キル及びアリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、 アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、 アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカ ルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシル 基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、スルファモ イル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニ 原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アル 50 ル基を表す。これらの中でも、水素原子、ハロゲン原

子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基が好ましい。

【0069】前記前記式(1c)及び(1d)におい て、Rziは、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘ テロ環基を表す。R22、R23及びR24は、水素原子、ハ ロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ 基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルコ キシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリール チオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール オキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒド ロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、ス ルファモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリール スルホニル基を表す。これらの中でも、水素原子、ハロ ゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、 アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルコキシ 基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカル 20 ボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル 基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基 が好ましい。

【0070】前記式(1e)及び(1f)において、R 22、R₂₃及びR₂₄は、前記式(1c)及び(1d)にお けるR₂₂、R₂₃及びR₂₄と同じである。R₂₅~R₂₈は、 水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0071】 $R_{11}\sim R_{14}$ 及び $R_{21}\sim R_{28}$ で表される基の 好ましい炭素数及び具体例は、 $R_1\sim R_4$ で表される置換 基で説明したものと同じである。

【0072】前記式 $(1a) \sim (1f)$ で表される色素の中でも、式 (1c)、 (1e) 及び (1f) で表されるものがより好ましく、 (1c) で表されるものが特に好ましい。

【0073】前記式(1)で表される油溶性アゾメチン色素は、その置換基に炭素数の総数が8~40、好ましくは10~30の耐拡散基を少なくとも1つ有することが好ましい。前記式(1)で表される油溶性アゾメチン色素は、分子内に色素の骨格を2個以上有するビス型、トリス型、テロマー型及びポリマー型のいずれの化合物 40であってもよい。この場合、炭素数の範囲は規定外であってもよい。

【0074】前記式(1)で表される油溶性アゾメチン色素は、分子内に褪色を抑制する効果がある原子団を有していてもよく、好ましい褪色を抑制する効果がある原子団は、特開平3-205189号明細書記載されているものである。

【0075】前記式(1)で表される油溶性アゾメチン 色素の例示化合物(D-1~D-35)を以下に示す。 【0076】 【化5】

$$(D-4)$$

$$H_3C$$

$$CH_3$$

$$H_3C$$

$$C_2H_4C$$

$$C_2H_4C$$

$$C_2H_6$$

$$C_2H_6$$

$$C_2H_6$$

【0077】 【化6】

50

(D-6)

(D-7)
$$\begin{array}{c} OC_{18}H_{37} \\ OC_{2}H_{6} \\ O$$

(D-10)
$$H_3C$$
 H_3C H_3C

【0078】 【化7】 【0079】 【化8】

(D-12)

(D-13)

(D-18)

H₃C

$$CH_3$$
 C_2H_4
 C_2H_5

$$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{HNOC} \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CI} \\ \text{NH} \\ \text{SO}_{2}\text{NHC}_{3}\text{H}_{6} \\ \text{C}_{2}\text{H}_{4}\text{CN} \\ \text{C}_{2}\text{H}_{4}\text{CN} \\ \end{array}$$

【0081】 【化10】

(D-24)

20

30

19

$$\begin{array}{c|c} \text{(D-30)} \\ \text{H}_{3}\text{CO}_{2}\text{C} \\ \text{NH} \\ \text{CO}_{2}\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{-n} \\ \text{C}_{2}\text{H}_{4}\text{NHSO}_{2}\text{CH}_{3} \end{array}$$

[0082] 【化11】

21 (D-31)

(D-32), CONH(CH₂)OC₁₂H₂₅

(D-33)FH4OC2H4OC2H

(D-34) ! 50₂N(C₂H₆);

(D-35)30 NHCOCH(CH3)2

【0085】前記式(2)及び(3)中、R₁~R₄、R 7、Rs、M、Z、Y及びQは、前記式(1)のR₁~ R₄、R₇、R₈、M、Z、Y及びQと同じであり、X は、水素原子又は現像主薬酸化体とのカップリング反応 により離脱可能な基を表す。

【0086】本発明の着色組成物は、着色微粒子分散物 を含む態様又は染料分散物を含む態様が好ましい。

【0087】-着色微粒子分散物-

前記着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と油溶性ポリ マーとを含有する着色微粒子を前記水性媒体に分散して なる。

*【0083】前記式(1)で表されるアゾメチン色素 は、下記式(2)で表されるカプラー化合物と、下記式 (3) で表される、p-フェニレンジアミン又はp-ア ミノフェノール系化合物とを、塩基及び酸化剤の存在下 に反応させることにより合成できる。このような酸化力 ップリングによるアゾメチン色素の合成法は、例えば、 特開平60-186567号及び同63-145281 号明細書に記載されている。

[0084]

10 【化12】

20

(3)

なく従来公知のものを適宜選択することができ、例え 40 ば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー (ポリウレタン、 ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネ ート)などが挙げられる。

【0089】前記油溶性ポリマーとしては、水不溶性 型、水分散(自己乳化)型、水溶性型のいずれであって もよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点 で水分散型のものが好ましい。

【0090】前記水分散型のポリマーとしては、イオン 性ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、これ らの混合型ポリマー、のいずれであってもよい。

【0088】前記油溶性ポリマーとしては、特に制限は 50 【0091】前記イオン性ポリマーとしては、三級アミ

ノ基等のカチオン性の基を有するポリマーや、カルボン 酸、スルホン酸等のアニオン性の解離性基を含有するポ リマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型ポ リマーとしては、ポリエチレンオキシ基等の非イオン性 分散性基を含有するポリマーが挙げられる。これらの中 でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解 離性基を含有するイオン性ポリマー、非イオン性分散性 基含有型ポリマー、これらの混合型ポリマーが好まし

【0092】前記ビニルポリマーを形成するモノマーと 10 い。)、などが挙げられる。 しては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸 エステル類(エステル基としては、置換基を有していて もよいアルキル基及びアリール基のエステル基であり、 前記アルキル基及び前記アリール基としては、例えば、 メチル、エチル、nーブチル、secーブチル、ter t-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、tert ーオクチル、2ークロロエチル、シアノエチル、2ーア セトキシエチル、テトラヒドロフルフリル、5ーヒドロ キシペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボ ルニル、ベンジル、ヒドロキシエチル、3-メトキシブ 20 チル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、1、1、 2, 2-テトラフルオロエチル、パーフルオロデシル、 フェニル、2、4、5ートリメチルフェニル、4ークロ ロフェニル等)等のビニルエステル類、などが挙げられ

【0093】前記ビニルエステル類としては、例えば、 脂肪族カルボン酸ビニルエステル(具体的には、ビニル アセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレー ト、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニ ルクロロアセテート等)、芳香族カルボン酸ビニルエス 30 シエチルホスフェート、などが挙げられる。 テル (具体的には、安息香酸ビニル、4-メチル安息香 酸ビニル、サリチル酸ビニル等)、などが挙げられ、こ れらは置換基を有していてもよい。

【0094】前記ビニルポリマーを形成する他のモノマ ーとしては、例えば、アクリルアミド類、メタクリルア ミド類、オレフィン類、その他のモノマー、などが挙げ られる。

【0095】前記アクリルアミド類としては、具体的に は、アクリルアミド、Nーモノ置換アクリルアミド、 ルキル基、アリール基、シリル基などが挙げられ、例え ば、メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピ ル基、nーブチル基、tertーブチル基、tertー オクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノル ボルニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、エトキ シエチル基、フェニル基、2、4、5ートリメチルフェ ニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル基、 これらは更に置換基を有していてもよい。)、などが挙 げられる。

【0096】前記メタクリルアミド類としては、具体的 50 酸(例えば、メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、

には、メタクリルアミド、Nーモノ置換メタクリルアミ ド、N、N-ジ置換メタクリルアミド (該置換基として は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イ ソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、t ertーオクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル 基、ノルボルニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル 基、エトキシエチル基、フェニル基、2,4,5-テト ラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチ ルシリル基、これらは更に置換基を有していてもよ

【0097】前記オレフィン類としては、オレフィン類 (例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、塩化 ビニル、ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタ ジエン)、スチレン類(例えば、スチレン、メチルスチ レン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、アセ トキシスチレン、クロルスチレン)、ビニルエーテル類 (例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテ ル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエ ーテル)などが挙げられる。

【0098】前記その他のモノマーとしては、クロトン 酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エス テル類、フマル酸エステル類、メチルビニルケトン、フ エニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N ービニルオキサゾリドン、Nービニルピロリドン、ビニ リデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデ ン、ジフェニルー2-アクリロイルオキシエチルホスフ ェート、ジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチル ホスフェート、ジブチルー2-アクリロイルオキシエチ ルホスフェート、ジオクチルー2-メタクリロイルオキ

【0099】前記解離性基を有するモノマーとしては、 アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性の 解離性基を有するモノマーが挙げられる。前記アニオン 性の基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸 モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー、など が挙げられる。

【0100】前記カルボン酸モノマーとしては、アクリ ル酸、メタクリル酸、イタコン酸マレイン酸、フマル 酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキ N、N-ジ置換アクリルアミド(該置換基としては、ア 40 ルエステル (例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン 酸モノエチル、イタコン酸モノブチル)、マレイン酸モ ノエステル(例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン 酸モノエチル、マレイン酸モノブチル)、などが挙げら

> 【0101】前記スルホン酸モノマーとしては、例え ば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロ イルオキシアルカンスルホン酸(例えば、アクリロイル オキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパン スルホン酸)、メタクリロイルオキシアルカンスルホン

メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸)、アクリル アミドアルカンスルホン酸 (例えば、2-アクリルアミ ド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド -2-メチルプロパンスルホン酸)、メタクリルアミド アルカンスルホン酸 (例えば、2-メタクリルアミドー 2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミドー 2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド -2-メチルブタンスルホン酸) などが挙げられる。

【0102】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビ 酸、などが挙げられる。

【0103】これらの中でも、前記アニオン性の解離性 基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル 酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリル アミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキル スルホン酸、が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、 スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル ブタンスルホン酸が、より好ましい。

ーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルアクリレ ート、ジアルキルアミノエチルメタクリレート等の三級 アミノ基を有するモノマー、などが挙げられる。

【0105】前記非イオン性分散性基を有するモノマー としては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキ ルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル類、ポリ エチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸 モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノ アルキルエーテルとりん酸モノマーとのエステル類、ポ ネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレ タン類、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモ ノマー類、などが挙げられる。前記ポリエチレングリコ ールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返 し数としては8~50が好ましく、10~30がより好 ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエー テルのアルキル基の炭素数としては1~20が好まし く、1~12がより好ましい。

【0106】次に、前記縮合系ポリマーについて詳細に 説明する。前記ポリウレタンは、基本的にはジオール化 40 合物とジイソシアネート化合物とを原料に重付加反応に より合成される。前記ジオール化合物の具体例として は、非解離性のジオールとして、エチレングリコール、 1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオー ル、1、3-ブタンジオール、2、3-ブタンジオー ル、2、2、-ジメチル-1、3-プロパンジオール、 1、4ーペンタンジオール、2、4ーペンタンジオー ル、3、3-ジメチルー1、2-ブタンジオール、2-エチルー2ーメチルー1、3ープロパンジオール、1、

-メチル-2、4-ペンタンジオール、2、2-ジエチ ルー1、3ープロパンジオール、2、4ージメチルー 2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル 1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチルー2, 5 -ヘキサンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジ オール、1、2-オクタンジオール、2、2、4-トリ メチルー1、3-ペンタンジオール、1、4-シクロへ キサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチ レングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピ ニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン 10 レングリコール、ポリエチレングリコール (平均分子量 =200,300,400,600,1000,1500、4000)、ポリプロピレングリコール(平均分子 量=200、400、1000)、ポリエステルポリオニ ール、4,4 '-ジヒドロキシージフェニルー2,2-プロパン、4、4-ジヒドロキシフェニルスルホン、な どが挙げられる。

【0107】前記アニオン性基を有するジオール化合物 としては、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオ ン酸、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) ブタン酸、 【0104】前記カチオン性の解離性基を有するモノマ 20 2、5、6-トリメトキシー3、4-ジヒドロキシへキ

サン酸、2、3-ジヒドロキシ-4、5-ジメトキシペ ンタン酸、2, 4-ジ(2-ヒドロキシ) エチルオキシ カルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩などが 挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0108】前記ジイソシアネート化合物の好ましい具 体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホロン ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、 1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、2, 4-ト ルエンジイソシアネート、1、3-キシレンジイソシア リエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシア 30 ネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フ エニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシア ネート、3、3'ージメチルー4、4'ージフェニルメ タンジイソシアネート、3、3'ージメチルビフェニレ ンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシ アネート、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシア ネート)、などが挙げられる。

> 【0109】前記ポリエステルは、基本的にはジオール 化合物とジカルボン酸化合物とから脱水縮合して容易に 合成される。

【0110】前記ジカルボン酸化合物の具体例として は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメ チルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 α . α – ジメ チルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、 1、9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、 イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、 テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロ テレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ (エチレ ンテレフタレート) ジカルボン酸、1、2-シクロヘキ サンジカルボン酸、1、4-シクロヘキサンジカルボン 6-ヘキサンジオール、2、5-ヘキサンジオール、2 50 酸、ωーポリ (エチレンオキシ) ジカルボン酸、p-キ

シリレンジカルボン酸、などが挙げられる。これらの化合物は、前記ジオール化合物と重縮合を行う際に、カルボン酸のアルキルエステル (例えば、ジメチルエステル) やジカルボン酸の酸塩化物の形で用いてもよいし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いてもよい。

【0111】スルホン酸基を有するジカルボン酸化合物及びジオール化合物の好ましい例としては、スルホフタル酸類(例えば、3ースルホフタル酸、4ースルホフタル酸、5ースルホイソフタル酸、2ースルホテレフタル酸等)、スルホコハク酸、スルホナフタレンカルボン酸類(例えば、4ースルホー1、8ーナフタレンジカルボン酸,7ースルホー1、5ーナフタレンカルボン酸等)、2、4ージ(2ーヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩、などが挙げられる。

【0112】前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群から選ばれる化合物を用いられる。前記ポリエステルの代表的な合成法は、前記ジオール類とジカルボン酸若しくはその20誘導体との縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸

(例えば、1,2-ヒドロキシステアリン酸等)を縮合 して得ることもできるし、環状のエーテルとラクトン類 の開環重合法(講座重合反応6 開環重合(I)三枝武 夫著(化合同人、1971年)に詳しい)等の方法で得 られるポリエステルも、本発明に好適に用いられる。

【0113】前記ポリアミドは、ジアミン化合物とジカ ルボン酸化合物の重縮合、アミノカルボン酸化合物の重 縮合、ラクタム類の開環重合、等によって得ることがで きる。前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミ ン、1, 3-プロパンジアミン、<math>1, 2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミ ン、oーフェニレンジアミン、mーフェニレンジアミ ン、p-フェニレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジ メチルピペラジン、4,4'ージアミノフェニルエーテ ル、3,3'ージアミノジフェニルスルホン、キシリレ ンジアミン、などが挙げられる。前記アミノカルボン酸 としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、ω ーアミノヘキサン酸、ωーアミノデカン酸、ωーアミノ ウンデカン酸、アントラニル酸等が挙げられる。前記開 40 環重合に用いられる単量体としては、ωーカプロラクタ ム、アゼチジノン、ピロリドン、などが挙げられる。前 記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにお いて説明したジカルボン酸類と、同じ群から選ばれる化 合物が用いられる。

【0114】前記ポリウレアは、基本的にはジアミン化合物とジイソシアネート化合物の重付加、ジアミン化合物と尿素との脱アンモニア反応、によって得ることができる。原料である前記ジアミン化合物としては、前記ポリアミドにおいて説明したジアミン類と同じ群から選ば 50

れる化合物を用いることができる。原料である前記ジイ ソシアネート化合物としては、前記ポリウレタンにおい て説明したジイソシアネート類と、同じ群から選ばれる 化合物を用いることができる。

【0116】前記油溶性ポリマーは、必要な構成原料を一種づつ用いてもよいし、種々の目的(例えば、ポリマーのガラス転移温度(Tg)の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性等)に応じて、それぞれ二種以上を任意の割合で用いることができる。

【0117】前記油溶性ポリマーの中でも、前記解離性基を有するものが好ましく、該解離性基としては、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが、より好ましい。前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが、特に好ましい。

【0118】また、前記各々のポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対して酸無水物 (例えば、マレイン酸等)を作用させて、反応によって 解離性基を導入することもできる。

【0119】前記解離性基の含量としては、0.1~3.0mmol/gが好ましい。前記含量が少ない場合には、ポリマーの自己乳化性が小さく、含量が多い場合には水溶性が高くなり、染料の分散に適さない傾向にあ30る。

【0120】なお、前記解離性基として、前記アニオン性の解離性基としては、更に、アルカリ金属(例えば、ナトリウム、カリウム等)又はアンモニウムイオンなどの塩であってもよく、前記カチオン性の基としては、更に、有機酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等)、無機酸(例えば、塩酸、硫酸、リン酸)などの塩であってもよい。

【0121】前記油溶性ポリマーとしては、油溶性染料との相溶性の付与、優れた分散安定性の付与の観点、及び解離性基の導入の容易さ等を勘案すると、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル等が、特に好ましい。

【0122】前記ビニルポリマーの具体例(PA-1) ~ (PA-41) を、以下に列挙する。括弧内の比は質量比を表す。本発明は、これらの具体例に、何ら限定されるものではない。

【0123】 (PA-1) メチルメタクリレート-エチ ルアクリレート共重合体 (50:50)

(PA-2) ブチルアクリレートースチレン共重合体 (50:50)

(PA-3) ポリn-ブチルメタクリレート

(PA-4) ポリイソプロピルメタクリレート

(PA-6) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルー 2-ピロリドン共重合体(90:10)

(PA-7) メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合 体(70:30)

(PA-8) イソブチルメタクリレートーブチルアクリ レート共重合体 (55:45)

(PA-9) 酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体 (8 5:15)

(PA-10) n-ブチルアクリレート-メチルメタク リレートーnーブチルメタクリレート共重合体 (35: 35:30

(PA-11) エチルメタクリレート-n-ブチルアク リレート共重合体 (70:30)

(PA-12) tert-ブチメタクリルアミド-メチ ルメタクリレートーアクリル酸共重合体 (60:30:

(PA-13) n-ブチルアクリレート-アクリル酸共 重合体(80:20)

(PA-14) sec-ブチルアクリレート-アクリル 酸共重合体(85:15)

(PA-15) イソプロピルアクリレート-アクリル酸 共重合体 (90:10)

【0124】 (PA-16) ブチルメタクリレート-2 ーヒドロキシエチルメタクリレートーアクリル酸共重合 体(85:5:10)

(PA-17) イソブチルメタクリレートーテトラヒド 30 ロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体(6 0:30:10

H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-ア クリル酸共重合体 (75:20:5)

(PA-19) メチルメタクリレート-n-ブチルアク リレートーアクリル酸共重合体 (50:45:5)

(PA-20) 3-メトキシブチルメタクリレート-ス チレンーアクリル酸共重合体 (35:50:15)

(PA-21) エチルアクリレート-フェニルメタクリ 40 (60:30:10) レートーアクリル酸共重合体 (72:25:13)

(PA-22) イソブチルメタクリレートーポリエチレ ングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰 り返し数23) のメタクリル酸エステルーアクリル酸共 重合体(70:20:10)

(PA-23) エチルメタクリレート-アクリル酸共重 合体(95:5)

(PA-24) イソプチルアクリレート-メトキシスチ レンーアクリル酸共重合体 (75:15:10)

(PA-25) イソブチルアクリレート-N-ビニルピ 50 5)

ロリドン-アクリル酸共重合体 (60:30:10)

(PA-26) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタ クリレートーメチルメタクリレートーメタクリル酸共重 合体(25:60:15)

(PA-27) エチルメタクリレート-2-エトキシエ チルメタクリレートーメタクリル産共重合体 (75:1

(PA-28) tert- π ロピルメタクリレートーメタクリル酸共重合体 (20:

(PA-29) n-ブチルメタクリレートージフェニル -2-メタクリロイルオキシジエチルホスホネートーメ タクリル酸共重合体 (80:5:15)

(PA-30) n-ブチルメタクリレート-フェニル アクリルアミドーメタクリル酸共重合体 (70:15: 15)

【0125】 (PA-31) n-ブチルメタクリレート - N-ビニルピロリドンーメタクリル酸共重合体 (7 0:15:15)

(PA-32) n-ブチルメタクリレート-スチレンス ルホン酸共重合体 (90:10)

(PA-33) イソブチルメタクリレート-スチレンス ルホン酸共重合体 (90:10)

(PA-34) n-ブチルメタクリレート-2-アクリ ルアミドー2-メチルエタンスルホン酸共重合体(9) 0:10)

(PA-35) イソブチルアクリレート-n-ブチルメ タクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタン スルホン酸共重合体 (70:20:10)

(PA-36) エチルアクリレート- t e r t - ブチル メタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロ パンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

(PA-37) tert- \overline{J} ヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンス ルうホン酸共重合体 (50:40:10)

(PA-38) tert- \vec{J} チレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ 鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステルー2ーアク リルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸共重合体

(PA-39) イソブチルアクリレート-N-ビニルピ ロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンス ルホン酸共重合体 (60:30:10)

ルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合 体(98:12)

(PA-41) nープチルメタクリレートーtert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチ ルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:1

【0126】前記縮合系ポリマーの具体例 (PC-1) ~ (PC-21) について、原料モノマーの形で以下に 例示する(ただしPC-17以降はポリマーの形で例 示)が、本発明は、これらに限定されるものではない。 各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表す。 又、ポリエステル、ポリアミド等の縮合反応により生成 するものについては、構成成分は原料の如何にかかわら ず、すべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロ キシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧 内の比は各成分のモル百分率比を意味する。

【0127】 (PC-1) トルエンジイソシアネート/ エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール (50/ 15/35)

(PC-2) トルエジイソシアネート/ヘキサメチレン ジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレン グリコール (Mw = 600) 1, 4-ブタンジオール(40/20/10/20)

(PC-3) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネ ート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレ ングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス (ヒ 20 ドロキシメチル) プロピオン酸 (40/10/20/2 0/10)

(PC-4) 1, 5-ナフタレンジイソシアネート/ブ タンジオール/4,4 'ージヒドロキシージフェニルー 2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール (Mw $=400)/2, 2-\forall x (\forall x) = 1$ オン酸(50/20/5/10/15)

(PC-5) イソホロンジイソシアネート/ジエチレン グリコール/ネオペンチルグリコール/2,2ービス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/20 30 ジアミン/尿素 (25/25/50) /10)

(PC-6) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキ

サメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコー ル/ブタンジオール/2, 4-ジ(2-ヒドロキシ) エ チルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10 /10/33/7

(PC-7) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキ サンジメタノール/1,4-ブタンジオール/エチレン

(PC-8) テレフタル酸/イソフタル酸/4、4'-ジヒドロキシージフェニルー2, 2ープロパン/テトラ 10 エチレングリコール/エチレングリコール (30/20 /20/15/15/)

(PC-9) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペー

(PC-10) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スル ホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグ $y=-\nu (24/24/2/25/25)$

(PC-11) 11-アミノウンデカン酸 (100)

(PC-12) ポリ (12-アミノドデカン酸) と無水 マレイン酸との反応物

(PC-13) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸 (50/50)

(PC-14) N. N-ジメチルエチレンジアミン/ア ジピン酸/シクロヘキサンジカルボン酸 (50/20/

(PC-15) トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジ 7 > 2 (30/20/50)

(PC-16) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレン

[0128]

【化13】

PC-17

PC-18

PC-19

$$\begin{array}{c|c} P C - 2 O \\ \hline \\ \hline \\ O CH_2 CH_2 OC \\ \hline \\ X \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \hline \\ X \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \hline \\ Y \end{array}$$

x/y=70/30

x/y = 60/40

【0129】前記油溶性ポリマーの分子量 (Mw) とし 30 ては、通常1000~20000であり、2000~ 50000が好ましい。前記分子量が、1000未満で あると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難しくなる 傾向にあり、200000を超えると、有機溶媒への溶 解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分 散し難くなる傾向にある。

【0130】次に、前記着色微粒子分散物の調製につい て説明する。前記着色微粒子分散物は、前記油溶性染料 と前記油溶性ポリマーとを水系媒体(少なくとも水を含 有する液)中に、着色微粒子の形で分散させることによ 40 り製造することができる。例えば、予め前記油溶性ポリ マーのラテックスを調製し、これに前記油溶性染料を含 浸させる方法、あるいは共乳化分散法、などが挙げられ る。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。前 記共乳化分散法としては、前記油溶性ポリマーと前記油 溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及 び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかによ って該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法がより好 ましい。

記油溶性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散 したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油 溶性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、 乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、前記油溶 性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造を持ち、分 子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであって もよい。

【0132】ここで、予め前記ポリマーラテックスを調 製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法について 説明する。この方法の第一の例としては、ポリマーラテ ックスを調製する第一の工程と、有機溶媒に前記油溶性 染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記 染料溶液と前記ポリマーラテックスを混合して着色微粒 子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第 二の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の 工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液 を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混 合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記 ポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し 着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この 【0131】なお、前記ラテックスとは、水に不溶な前 50 方法の第三の例としては、特開昭55-139471号

公報に記載されている方法が挙げられる。

【0133】ここで、前記乳化分散法について説明す る。この方法の第一の例は、有機溶媒に前記油溶性染料 と油溶性ポリマーを溶解した溶液を調製する第一の工程 と、ポリマーと染料を含む該有機溶剤溶液と少なくとも 水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第 二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に 前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工 程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを溶解したポリマー溶 液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマ 10 一溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子 分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三 の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液 を調製しこの染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合 して染料微粒子分散物を調製する第一の工程と、有機溶 剤に油溶性ポリマーを溶解しポリマー溶液を調製し、こ のポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してポ リマー微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記染料 微粒子分散物前記ポリマー微粒子分散液とを混合して着 色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方 20 法の第四の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した 染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む 液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程 と、有機溶剤に油溶性ポリマーを溶解したポリマー溶液 を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記 ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する 第三の工程とを含む。この方法の第五の例は、前記油溶 性染料と油溶性ポリマーに対して、少なくとも水を含む 液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工 程を含む。

【0134】前記油溶性ポリマーの前記着色微粒子分散物における使用量としては、前記油溶性染料100質量部に対し、10~1000質量部が好ましく、50~600質量部がより好ましい。前記ポリマーの使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散物中の油溶性染料の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上余裕がなくなる傾向にある。

【0135】前記着色微粒子分散物を製造する際に用い 40 る有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料や前記油溶性ポリマーの溶解性に基づき、適宜選択することができる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2ープロパノール、1ープロパノール、1ーブタノール、tertーブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テ 50

トラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エ チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ ールジメチルエーテル等のグリコール系溶剤、などが挙 げられる。前記有機溶剤は、一種単独で使用してもよい し、二種以上を併用してもよく、水との混合溶剤であっ てもよい。

【0136】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば、特には制限はないが、前記油溶性ポリマー100質量部に対し、10~2000質量部が好ましく、100~1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部以下であると、着色微粒子の微細で安定な分散が困難となる傾向にあり、2000質量部を超えると、前記有機溶媒を除去するための脱溶媒と濃縮の工程は必須かつ煩雑となり、配合設計上余裕がなくなる傾向がある。

【0137】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点から除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧〜減圧条件において10 \mathbb{C} ~100 \mathbb{C} で行うことができ、常圧条件において \mathbb{C} ~100 \mathbb{C} 、あるいは減圧条件下において \mathbb{C} ~50 \mathbb{C} で行うのが、好ましい。

【0138】前記着色微粒子分散物は、目的に応じて適 宜選択した添加剤を含んでもよい。前記添加剤として は、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤、あるいは後 述の高沸点有機溶媒、などが挙げられる。

【0139】前記中和剤としては、前記の油溶性ポリマ 一が未中和の解離性基を有する場合に、該着色微粒子分 散物液のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性の付与 などの点で使用することができる。前記中和剤は、分散 液を調製する前にポリマーとして取り出す時点で添加し てもよいし、分散を行ういずれかの工程、若しくは分散 終了後に添加してもよい。前記中和剤としては、アニオ ン性解離性基に対しては、有機塩基(例えば、トリエタ ノールアミン、ジエタノールアミン、Nーメチルジエタ ノールアミン、ジメチルエタノールアミン等)、無機ア ルカリ(アルカリ金属の水酸化物では、例えば、水酸化 ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等、炭酸 塩では、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム 等)、アンモニアなどが挙げられる。また、カチオン性 解離性基に対しては、有機酸(例えば、シュウ酸、ギ 酸、酢酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸 等)、無機酸(例えば、塩酸、リン酸、硫酸)など挙げ られる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散 安定性を向上させる観点からは、pH4.5~10.0 となるよう添加するのが好ましく、pH6.0~10. 0となるよう添加するのがより好ましい。

【0140】前記分散剤及び前記分散安定剤は、前記ポリマーラテックス、前記油溶性ポリマー溶液、染料溶

液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよく、油溶性ポリマー及び/又は染料微粒子分散液を調製する前工程の油溶性ポリマー、染料溶液、水を含む溶液、に添加するのが好ましい。前記分散剤及び前記分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー、などが挙げられる。前記分散剤及び前記分散安定剤の添加量としては、油溶性染料と油溶性ポリマーの合計の0~100質量%が好ましく、0~20質量%がより好ましい。

【0141】前記高沸点有機溶媒は、前記油溶性染料の 1~1000質量%、好ましくは10~400質量%が 好ましい。前記高沸点有機溶媒は、一種単独で使用して もよいし、二種以上を併用してもよい。

【0142】前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1~45質量%が好ましく、2~30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により、適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1~500nmが好ましく、3~300nmがより好ましい。粒径分布に関して20は、特に制限がないが、広く粒径分布を持つものでも、単分散の粒径分布を持つものでもよい。粒径及び粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により調整することができる。

【0143】一染料分散物一

前記染料分散物は、高沸点有機溶媒に溶解した前記油溶性染料を、水性媒体中に分散してなる。前記高沸点有機溶媒の沸点としては、150℃以上であることが必要であり、170℃以上が好ましい。前記高沸点有機溶媒の誘電率としては、3~12であることが必要であり、430~10が好ましい。ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

【0144】前記高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の高沸点有機溶媒が好ましい。

【0145】前記高沸点有機溶媒としては、下記式 [S-1] から [S-9] で表される化合物が特に好ましい。

[0146]

【化14】

38

式
$$[S-1]$$
 (O)₆ R_{30} (O)₆ R_{31} (O)₆ R_{32}

10

$$\pm (S-5)$$
 $R_{39}-(COO-R_{40})_{a}$

$$\pm$$
 (S-9) R_{49} R_{50} $(O)_{i}$

【0147】前記式 [S-1] において、 R^{30} 、 R^{31} 及 UR^{32} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、a、b及びcは、各々独立に、0又は1を表す

【0148】前記式 [S-2] において、R³³及びR³⁴は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。R³⁵は、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。dは、0~3の整数を表す。dが複数のとき、複数のR³⁵は同じであってもよいし、異なっていてもよい。【0149】前記式 [S-3] において、Arは、アリール基を表す。eは、1~6の整数を表す。R³⁶は、e価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0150】前記式 [S-4] において、R³⁷は、脂肪 族基を表す。 f は、1~6の整数を表す。 R³⁸は、 f 価 の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水 50 素基を表す。

【0151】前記式 [S-5] において、gは、2~6 の整数を表す。R³⁹は、g価の炭化水素基(ただしアリ ール基を除く)を表す。R40は、脂肪族基又はアリール 基を表す。

【0152】前記式 [S-6] において、R⁴¹、R⁴²及 びR⁴³は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又はア リール基を表す。Xは、-CO-又はSO2-を表す。 R⁴¹とR⁴²と、又は、R⁴²とR⁴³とは、互いに結合して 環を形成していてもよい。

【0153】前記式 [S-7] において、R⁴⁴は、脂肪 10 族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボ ニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル 基、アリール基又はシアノ基を表す。R⁴5は、ハロゲン 原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリー ルオキシ基を表す。hは、0~3の整数を表す。hが複 数のとき、複数のR⁴5は同じであってもよいし、異なっ ていてもよい。

【0154】前記式 [S-8] において、R⁴⁶及びR⁴⁷ は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。R⁴⁸ は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ 20 基又はアリールオキシ基を表す。 i は、0~4の整数を 表す。iが複数のとき、複数のR⁴⁸は、同じであっても よいし、異なっていてもよい。

【0155】前記式 [S-9] において、R⁴⁹及びR⁵⁰ は、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は、1又は2を 表す。

【0156】前記式 [S-1] ~ [S-9] において、 R³⁰~R³⁵、R³⁷、R⁴⁰~R⁵⁰が脂肪族基又は脂肪族基 を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖 んでいてもよく、置換基を有していてもよい。該置換基 の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ 基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒド ロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられ る。

【0157】前記式 [S-1]~[S-9] において、 R³⁰~R³⁵、R³⁷、R⁴⁰~R⁵⁰が環状脂肪族基、即ちシ クロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む 基であるとき、該シクロアルキル基は、3~8員の環内 に不飽和結合を含んでもよく、また置換基や架橋基を有 40 していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原 子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール 基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げら れ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、 イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0158】前記式 [S-1] ~ [S-9] において、 R³⁰~R³⁵、R³⁷、R⁴⁰~R⁵⁰がアリール基又はアリー ル基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原 子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオ キシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換され 50 又はC数6~25のアリールオキシカルボニル基であ

ていてもよい。

【0159】前記式 [S-3]、前記式 [S-4] 及び 前記式 [S-5] において、R³⁶、R³⁸又はR³⁹が炭化 水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造(例えば ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環)や 不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有してい てもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒド ロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ 基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。 【0160】次に、本発明において特に好ましい高沸点 有機溶媒について説明する。

【0161】前記式 [S-1] において、R³⁰、R³¹及 びR32は、炭素原子数(以下C数と略す) 3~24 (好・ ましくは4~18)の脂肪族基(例えばnーブチル基、 2-エチルヘキシル基、3、3、5-トリメチルヘキシ ル基、nードデシル基、nーオクタデシル基、ベンジル 基、オレイル基、2-クロロエチル基、2,3-ジクロ ロプロピル基、2ーブトキシエチル基、2ーフェノキシ エチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4tーブチルシクロヘキシル基、4ーメチルシクロヘキシ ル基) 又はC数6~24 (好ましくは6~18) のアリ ール基(例えばフェニル基、クレジル基、pーノニルフ エニル基、キシクル基、クメニル基、pーメトキシフェ ニル基、p-メトキシカルボニルフェニル基) である。 a、b及びcは、各々独立に、O又は1であり、好まし くは総て1である。

【0162】前記式 [S-2] において、R³³及びR³⁴ は、C数4~24 (好ましくは4~18) の脂肪族基 (例えば前記R30について挙げたアルキル基と同じ基、 状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含 30 エトキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピ ル基、2-エチル-1-メチルヘキシル基、シクロヘキ シルメチル基、1-エチルー1、5-ジメチルヘキシル 基、3、5、5ートリメチルシクロヘキシル基、1ーメ チルシクロヘキシル基) 又はC数6~24 (好ましくは 6~18) のアリール基 (例えば前記R30について挙げ たアリール基、4-t-ブチルフェニル基、4-t-オ クチルフェニル基、1、3,5-トリメチルフェニル 基、2,4,-ジーtーブチルフェニル基、2,4,-ジーtーペンチルフェニル基)である。R35は、ハロゲ ン原子(好ましくはС1)、C数1~18のアルキル基 (例えばメチル基、イソプロピル基、 t ーブチル基、 n ードデシル基)、C数1~18のアルコキシ基 (例えば メトキシ基、n-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、 メトキシエトキシ基、ベンジルオキシ基)、C数6~1 8のアリールオキシ基(例えばフェノキシ基、p-トリ ルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-t-ブチ ルフェノキシ基) 又はC数2~19のアルコキシカルボ ニル基(例えばメトキシカルボニル基、nーブトキシカ ルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基)

る。 dは、0又は1である。

【0163】前記式 [S-3] において、Arは、C数 6~24 (好ましくは6~18) のアリール基 (例えば フェニル基、4ークロロフェニル基、4ーメトキシフェ ニル基、1-ナフチル基、4-n-ブトキシフェニル 基、1、3、5ートリメチルフェニル基) であり、bは 1~4 (好ましくは1~3) の整数であり、R36は、e* *価のC数2~24 (好ましくは2~18) の炭化水素基 〔例えば前記R33について挙げたアルキル基、シクロア ルキル基、アリール基、- (CH₂)₂-、更に以下の 基、

[0164]

【化15】

【0165】又は、e価の炭素原子数4~24(好まし くは4~18)のエーテル結合で互いに結合した炭化水 30 【0166】 素基 [例えば、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、-CH₂ $CH_2 (OCH_2CH_2)_3 - \langle -CH_2CH_2CH_2OCH_2 \rangle$

※CH₂CH₂-、更に以下の基が挙げられる。 【化16】

【0167】前記式 [S-4] において、R³⁷は、C数 3~24 (好ましくは3~17) の脂肪族基 (例えばn ープロピル基、1ーヒドロキシエチル基、1ーエチルペ ンチル基、n-ウンデシル基、ペンタデシル基、8,9 ーエポキシヘプタデシル基、シクロプロピル基、シクロ 40 素基〔例えば、-CH2-、- (CH2)2-、- (C ヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基) であり、f は、 $1\sim4$ (好ましくは $1\sim3$) の整数であり、R 38は、f価のC数2~24 (好ましくは2~18) の炭 化水素基又はc価の炭素原子数4~24 (好ましくは4

~18)のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基 (例えば前記R³⁶について挙げた基) である。 【0168】前記式[S-5]において、gは、2~4 (好ましくは2又は3)であり、R39は、g価の炭化水 H₂)₄-、-(CH₂)₇-、更に以下の基が挙げられ

[0169] 【化17】

$$-(CH_2)_8$$
 $-(CH_2)_8$ $+(CH_2)_8$ $+(CH$

【0170】R⁴⁰は、C数4~24(好ましくは4~1 8) の脂肪族基又はC数6~24 (好ましくは6~1 8) のアリール基 (例えば、前記R33について挙げた脂 肪族基、アリール基)である。

【0171】前記式 [S-6] において、R⁴¹は、C数 3~20の脂肪族基〔例えば、n-プロピル基、1-エ チルペンチル基、n-ウンデシル基、n-ペンタデシル 基、2、4 - ジ- t - ペンチルフェノキシメチル基、4 20 5~17のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル - t-オクチルフェノキシメチル基、3- (2, 4-ジ ーt-ブチルフェノキシ)プロピル基、1-(2,4-ジーtーブチルフェキシ)プロピル基、シクロヘキシル 基、4-メチルシクロヘキシル) 又はC数6~24(好 ましくは6~18) のアリール基 (例えば前記Arにつ いて挙げたアリール基)である。R42及びR43は、C数 $3\sim24$ (好ましくは $3\sim18$) の脂肪族基 (例えばイ ソプロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、2-エ チルヘキシル基、n-ドデシル基、シクロペンチル基、 15) のアリール基(例えばフェニル基、1-ナフチル 基、p-トリル基)である。R42とR43とが互いに結合 し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリ ン環を形成してもよく、R⁴¹とR⁴²とが互いに結合して ピロリドン環を形成してもよい。Xは、-CO-又はS O₂を表し、-CO-が好ましい。

【0172】前記式 [S-7] において、R⁴は、C数 $3\sim24$ (好ましくは $3\sim18$) の脂肪族基 (例えばイ ソプロピル基、tーブチル基、tーペンチル基、tーへ ル基、2-オクチル基、2-ドデシル基、2-ヘキサデ シル基、tーペンタデシル基、シクロペンチル基、シク ロヘキシル基)、C数5~24 (好ましくは5~17) のアルコキシカルボニル基(例えばn-ブトキシカルボ ニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、n-ドデシルオキシカルボニル基) C数3~24 (好ましく は3~18) のアルキルスルホニル基 (例えばn-ブチ ルスルホニル基、n-ドデシルスルホニル基)、C数6 ~30 (好ましくは6~24) のアリールスルホニル基 (例えばp-トリルスルホニル基、p-ドデシルフェニ 50 ルスルホニル基、pーヘキサデシルオキシフェニルスル ホニル基)、C数6~32 (好ましくは6~24) のア リール基(例えばフェニル基、p-トリル基) 又はシア ノ基である。

【0173】R⁴5は、ハロゲン原子(好ましくはC 1)、C数3~24 (好ましくは3~18) のアルキル 基(例えば前記R⁴⁴について挙げたアルキル基)、C数 基、シクロヘキシル基)、C数6~32 (好ましくは6 ~24) のアリール基 (例えばフェニル基、p-トリル 基) C数1~24 (好ましくは1~18) のアルコキシ 基(例えばメトキシ基、n-ブトキシ基、2-エチルへ キシルオキシ基、ベンジルオキシ基、nードデシルオキ シ基、n-ヘキサデシルオキシ基) 又はC数6~32 (好ましくは6~24)のアリールオキシ基(例えばフ ェノキシ基、p-t-ブチルフェノキシ基、p-t-オ クチルフェノキシ基、mーペンタデシルフェノキシ基、 シクロプロピル基) 又はC数6~18(好ましくは6~ 30 pードデシルオキシフェノキシ基) であり、hは、1~ 2の整数である。

> 【0174】前記式 [S-8] において、R46及びR47 は、前記R⁴²及びR⁴³と同じであり、R⁴⁸は前記R⁴⁵と 同じである。

> 【0175】前記式 [S-9] において、R⁴⁹及びR⁵⁰ は、前記R³⁰、R³¹及びR³²と同じである。 j は1又は 2を表し、1が好ましい。

【0176】以下に、前記高沸点有機溶媒の具体例(前 記〔S-1〕で表される化合物としての $S-1\sim23$ 、 キシル基、t-オクチル基、2-ブチル基、2-ヘキシ 40 前記 [S-2] で表される化合物としてのS-24~3 9、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40 ~44、前記[S-4]で表される化合物としてのS-45~50、前記[S-5]で表される化合物としての S-51~58、前記[S-6]で表される化合物とし ての $S-59\sim67$ 、前記 [S-7] で表される化合物 としてのS-68~75、前記〔S-8〕で表される化 合物としてのS-76~79、及び、前記[S-9]で 表される化合物としてのS-80~81を示す。

[0177]

【化18】

$$S-3$$
 $O=P-\left(O-\left(CH_3\right)\right)$

$$S-4$$
 $O=P-\left(O-\left(O-\left(O_3H_7(i)\right)\right)$

$$S-5$$
 $O=P-\left(O-COOCH_3\right)$

【0178】 【化19】 S-8 O-P(OC4Hg(n))3

$$S - 9 = O=P(OC_6H_{13}(n))_3$$

$$S - 1 \ 0 \ O = P(OCH_2CHC_4H_8(n))_3$$

 C_2H_5

$$S-13$$
 $O=P(OC_{16}H_{33}(n))_3$

$$S-14$$
 O=P(O(CH₂)₈CH=CHC₈H₁₇(n))₃

$$S-16$$
 O=P(OCH₂CH₂OC₄H₉(n))₃

【0179】 30 【化20】

10

20

$$S - 2 0$$
 $\left(\bigcirc -0 \right)_{2}^{O} - O(CH_{2})_{8}O - P - \left(O - \bigcirc \right)_{2}^{O}$ 10

$$S - 2 \ 3 \ (n)C_8H_{17} - (OC_8H_{17}(n))_2$$

【0180】 【化21】

【0181】 【化22】

20

30

20

30

【化24】

S-38
$$C_5H_{11}(t)$$
 $COO - C_5H_{11}(t)$
 $COO - C_6H_{11}(t)$

式〔S-3〕で表される化合物

$$S-40$$
 $COOCH_2CHC_4H_9(n)$

[0184]

* *【化25】 式 (S-4)で表される化合物

S-45 (n) $C_{15}H_{31}COOC_{18}H_{33}(n)$

$$S=4.7$$
 CH_3 $CHCH_2C_4H_9(t)$ $CH_3CHCOOCH_2CH$ $CH_2CH_2C_4CH_2C_4H_9(t)$ CH_3

【0185】 【化26】 式 [S-5] で表される化合物

 $S = 5 \ 1 \qquad \begin{array}{c} C_2H_5 & C_2H_4 \\ \text{(n)}C_4H_9\text{CHCH}_2\text{OCO(CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CHC}_4H_9\text{(n)} \end{array}$

S-53 (n)C₄H₉OCO(CH₂)₈COOC₄H₉(n)

S-5.6 (n)C₄H₉OCO COOC₄H₉(n)

【0186】 【化27】 S-57 C₇H₁₅COO OCOC₇H₁₅

S - 5.8 $CH_2COOC_4H_9(n)$ $CH_3COO-C_4H_9(n)$ $CH_2COOC_4H_9(n)$

式〔Sー6〕で表される化合物 Sー59 C₄H₉(n) (n)C₁₁H₂₃CON C₄H₉(n)

S-60 (n)C₁₄H₂₉N

S-6 1 C₈H₁₇—COC₂H₁ C₄H₉(n)

S-6.2 $(t)C_5H_{11}$ C_2H_5 $C_5H_{11}(t)$

【0187】 【化28】

10

20

30

式〔S-7〕で表される化合物

8-70 HO
$$C_5H_{11}(t)$$

[0189] 30 【化30】

10

20

式〔S-8〕で表される化合物

$$S - 7 7$$
 (n)C₈H₁₇N—OC₈H₁₇(n)

$$S-79$$
 $OC_4H_9(n)$ $(n)C_4H_9$ N $C_8H_{17}(t)$

【0190】 【化31】 式 [S-9] で表される化合物 S-80 (n)C₇H₁₅-S-C₇H₁₅(n

$$S = 8.1$$
 O $(n)C_4H_9CHCH_2 - S - CH_2CHC_4H_9(n)$ C_2H_5 O C_2H_5

【0191】これらの高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2ーエチルヘキシル)セバケートとの併用、ジブチルフタレートとポリ(N-t-ブチルアクリルアミド)との併用、などが挙げられる。

【0192】前記高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び/又は、これら高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271

号、同第3,700,454 号、同第3,748,141 号、同第3,764、 336 号、同第3,765,897 号、同第3,912,515 号、同第3, 936, 303 号、同第4, 004, 928 号、同第4, 080, 209 号、同 第4, 127, 413 号、同第4, 193, 802 号、同第4, 207, 393 号、同第4,220,711 号、同第4,239,851 号、同第4,278, 757 号、同第4,353,979 号、同第4,363,873 号、同第4, 430, 421 号、同第4, 430, 422 号、同第4, 464, 464 号、同 第4,483,918 号、同第4,540,657 号、同第4,684,606 号、同第4,728,599 号、同第4,745,049 号、同第4,935, 10 321 号、同第5,013,639 号、欧州特許第276,319A号、同 第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第 309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第51 0,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147 号、同 第159,573 号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A 号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、 同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149 028 号、同52-46816号、同53-1520 号、同53-1521 号、 同53-15127号、同53-146622 号、同54-91325号、同54-1 06228 号、同54-118246 号、同55-59464号、同56-64333 20 号、同56-81836号、同59-204041 号、同61-84641号、同 62-118345 号、同62-247364 号、同63-167357 号、同63 -214744 号、同63-301941 号、同64-9452 号、同64-945 4号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454 号、同2-792 号、同2-4239号、同2-43541 号、同4-2923 7 号、同4-30165 号、同4-232946号、同4-346338号等に 記載されている。

【0193】本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に低沸点有機溶媒を併用することができる。該低沸点有機溶媒は、常圧で沸点150℃以下(通常、約30℃ 以上)の有機溶媒であり、例えば、エステル類(例えば、エチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、βーエトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート)、アルコール類(例えばイソプロピルアルコール、nーブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール)、ケトン類(例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、Nーメチルピロリドン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン)等が好適に挙げられる。

【0194】前記乳化分散は、前記高沸点有機溶媒に、場合によっては前記高沸点有機溶媒と前記低沸点有機溶媒との混合溶媒に、前記油溶性染料を溶かした油相を、前記水系媒体による水相中に分散し、該油相の微少油滴(前記分散粒子)を形成することにより行われる。前記油相の微少油滴(前記分散粒子)の形成には、前記水相中に前記油相を添加する方法が一般的であるが、前記油相中に前記水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0195】前記乳化分散の際、前記水相及び前記油相 50 のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、

染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤 を必要に応じて添加することができる。

【0196】前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸 塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホ ン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキル スルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタ レンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレン アルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、 ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチ 酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエ チレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン アルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエ チレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオ ン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレ ンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS(Ai r Products&Chemicals社)、また、 N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシド等のア ミンオキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭59-157、636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディス 20 クロージャーNo. 308119(1989年) 記載の ものも好適に挙げられる。

【0197】本発明においては、これらの界面活性剤と 共に、乳化直後の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを 添加することができる。前記水溶性ポリマーとしては、 例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリド ン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリア クリルアミドやこれらの共重合体、また、多糖類、カゼ イン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に 挙げられる。

【0198】前記乳化分散により、前記油溶性染料を分 散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その 粒子サイズのコントロールである。インクジェット記録 方法により画像を形成した際の色純度や濃度を高めるに は、前記染料分散物における分散粒子の平均粒子サイズ を小さくすることが必須であり、体積平均粒子サイズで 100nm以下が好ましく、1~50nmがより好まし い。

【0199】また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に 大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒 40 子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらない までも汚れを形成することによって、インクジェット用 インクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な 影響を与えることが分かった。これを防止するために は、インクジェット用インクにした時にインク1 μ 1 中 において、5μm以上の粒子を10個以下、1μm以上 の粒子を1000個以下に抑えることが好ましい。

【0200】これらの粗大粒子を除去する方法として は、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることがで きる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってもよ 50 報記録用インク等のインク組成物として好適に使用する

いし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤 を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよ い。前記染料分散液における分散粒子の平均粒子サイズ を小さくし、かつ粗大粒子をなくす有効な手段として、 機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることがで きる。

【0201】前記乳化分散装置としては、簡単なスター ラーやインペラー撹拌方式、インライン撹拌方式、コロ イドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用 レンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪 10 いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散 装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーを特 に好ましい。

> 【0202】前記高圧ホモジナイザーは、US-453 3254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が 記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモ ジナイザー (A. P. V GAULIN INC.)、 マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシ ン)等が挙げられる。

【0203】また、近年になってUS-5720551 号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒 子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳 化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用い た乳化分散装置の例として、DeBEE2000 (BE E INTERNATIONAL LTD.) が挙げら れる。

【0204】前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散す る際の圧力としては、50MPa以上(500bar以 上) が好ましく、60MPa以上 (600bar以上) 30 がより好ましく、180MPa以上 (1800bar以 上) が更に好ましい。本発明においては、前記乳化分散 の際、例えば、撹拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナ イザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用する のが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化 分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した 後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する 間に再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好まし

【0205】前記乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に 加えて前記低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安 定性及び安全衛生上の観点から、前記低沸点溶媒を実質 的に除去するのが好ましい。前記低沸点溶媒を実質的に 除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じ て各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限 外濾過法等を採用することができる。前記低沸点有機溶 剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うの が好ましい。

【0206】本発明の着色組成物は、各種分野に使用す ることができ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情

ことができ、以下に説明する本発明のインクジェット用 インクに、特に好適に使用することができる。

【0207】(インクジェット用インク)本発明のイン クジェット用インクは、前記本発明の着色組成物を含ん でなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を 含有していてもよい。前記その他の成分としては、例え ば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止 剂、防黴剤、p H調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘 度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等 の公知添加剤が挙げられる。

【0208】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方 法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾 燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用 される。前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い 水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例とし ては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジ エチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジ グリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1、3-プロパンジオール、1,2,3-ヘキサントリオール、 アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロ 20 ールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレ ングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリ エチレングリコールモノエチル (又はブチル) エーテル 等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピ ロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメ チルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等 の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、 ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が 挙げらる。これらの内グリセリンジエチレングリコール 30 等の多価アルコールがより好ましい。これらは、一種単 独で用いてもよいし、二種以上を併用してよい。これら の乾燥防止剤は、インク中に10~50質量部含有する ことが好ましい。

【0209】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノ ール、イソプロパノール、ブタノール, ジエチレングリ コールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモ ノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアル コール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリ ウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン 40 タノールアミン等の有機塩基が挙げられる。 性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェッ ト用インク中に、10~30質量%添加されれば十分な 効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を 起こさない範囲で添加される。

【0210】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上 させる目的で使用され、例えば、特開昭58-1856 77号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34 057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合

83号公報、米国特許第3214463号等に記載され たベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号 公報、同56-21141号公報、特開平10-881 06号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特 表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン 系化合物、リサーチディスクロージャーN o. 2423 9号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサ 10 ゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発 する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【0211】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上さ せる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯二 体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。前記有機系の褪 色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコ キシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノ ール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン 類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられ る。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯 体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチア ィスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないし J項、同No. 15162、同No. 18716の65 0頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 3 07105の872頁、同No. 15162に引用され た特許に記載された化合物や特開昭62-215272 号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物 の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙 げられる。

【0212】前記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢 酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジ ンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチ ルエステル、1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オン 及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.0 2~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0213】前記pH調整剤としては、例えば、水酸化 リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化 物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、 酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム 等の無機塩基、Nーメチルジエタノールアミン、トリエ

【0214】前記表面張力調整剤としては、例えば、ノ ニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げら れる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用 いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は2 5℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ま

【0215】前記分散剤及び前記分散安定剤としては、 上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性 剤、などが好適に挙げられる。前記消泡剤としては、フ 物、特開昭46-2784号公報、特開平5-1944 50 ッソ系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるれ

るキレート剤等などが挙げられる。

【0216】なお、インクジェット用インクのpHとし ては、保存安定性の向上の点で、6~10が好ましく、 7~10がより好ましい。前記インクジェット用インク の表面張力としては、20~60mN/mが好ましく、 25~45mN/mがより好ましい。前記インクジェッ ト用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ま しく、20mPa・s以下がより好ましい。本発明のイ ンクジェット用インクは、以下の本発明のインクジェッ ト記録方法に好適に用いられる。

【0217】(インクジェット記録方法)本発明のイン クジェット記録方法においては、前記本発明のインクジ エット用インクを用いて受像材料に記録を行う。なお、 その際に使用するインクノズル等については特に制限は なく、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0218】-受像材料-

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録 材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-1 69172号公報、同8-27693号公報、同2-2 323475号公報、特開昭62-238783号公 報、特開平10-153989号公報、同10-217 473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同 10-337947号公報等に記載されているインクジ エット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラ ス、金属、陶磁器、等が挙げられる。

【0219】本発明においては、前記受像材料の中で も、受像層を支持体上に有してなる記録紙及び記録フィ ルムが特に好ましい。

【0220】前記支持体としては、LBKP、NBKP 等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CT MP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙 パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バ インダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤 等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種 装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これ らの外、合成紙、プラスチックフィルムシートなどであ ってもよい。前記支持体の厚みとしては、10~250 m²が好ましい。

【0221】前記支持体には、そのまま前記受像層を設 けてもよいし、バックコート層を更に設けてもよく、ま た、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレス やアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバック コート層を設けてもよい。前記支持体には、マシンカレ ンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレン ダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0222】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィ ン(例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレ 50 2484430号、同2548564号、同31480

ンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー 等)でラミネートした紙及びプラスチックフイルムがよ り好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料 (例、酸化チタン、酸化亜鉛) 又は色味付け染料 (例、 コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム) を添加するこ とが好ましい。

【0223】前記受像層は、前記支持体上に設けられ、 顔料や水性バインダーが含有される。前記顔料として は、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例え 10 ば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻 土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネ シウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミ ナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシー ウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機顔 料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿 素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げら れる。これらの白色顔料の中でも、無機顔料が好まし く、多孔性無機顔料がより好ましく、細孔面積の大きな 合成非晶質シリカ等が、特に好ましい。前記合成非晶質 76670号公報、同7-276789号公報、同9- 20 シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿 式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能 であるが、特に含水珪酸を使用することが好ましい。

【0224】前記水性バインダーとしては、例えば、ポ リビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコ ール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラ チン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチル セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオ キサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性 高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマ 30 ルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの 水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、二種 以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルア ルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前 記顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好まし

【0225】前記受像層は、前記顔料及び前記水性バイ ンダーの外に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面 活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0226】前記媒染剤は、不動化されていることが好 μm程度であり、その坪量としては、10~250g/ 40 ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用い られる。前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124 726号、同55-22766号、同55-14233 9号、同60-23850号、同60-23851号、 同60-23852号、同60-23853号、同60 -57836号、同60-60643号、同60-11 8834号、同60-122940号、同60-122 941号、同60-122942号、同60-2351 34号、特開平1-161236号の各公報、米国特許

61号、同3309690号、同4115124号、同 4124386号、同4193800号、同42738 53号、同4282305号、同4450224号の各 明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の 212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受 像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を 用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光 性が改善される

【0227】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であ り、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。前記カチオ 10 ン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピク ロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホ ン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、 カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙 げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピク ロルヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の 含有量としては、前記受像層の全固形分に対し1~15 質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好 ましい。

【0228】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸 20 子等が挙げられる。 亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾ フェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が 挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好まし い。

【0229】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良 剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能す る。前記界面活性剤については、特開昭62-1734 63号、同62-183457号の各公報に記載があ る。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用 いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性である 30 48号、同62-110066号の各公報に記載があ ことが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例 えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物 (例、フッ素油) 及び固体状フッ素化合物樹脂 (例、四 フッ化エチレン樹脂)が含まれる。前記有機フルオロ化 合物については、特公昭57-9053号 (第8~17 欄)、特開昭61-20994号、同62-13582 6号の各公報に記載がある。

【0230】前記その他の添加剤としては、例えば、顔 料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐 剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。 なお、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上 であってもよい。

【0231】前記受像層の厚みとしては、10~50μ mが好ましく、 $20\sim40\mu m$ がより好ましい。

【0232】前記受像材料には、バックコート層を設け ることもでき、該バックコート層に添加可能な成分とし ては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が 挙げられる。

【0233】前記バックコート層に含有される白色顔料 としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カル 50

シウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリ ウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、 サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸 カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コ ロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、 水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライ ト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグ ネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピ グメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエ チレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等 の有機顔料等が挙げられる。

【0234】前記バックコート層に含有される水性バイ ンダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、ス・ チレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコー ル、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、 カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシ メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリ ビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエ ンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分

【0235】前記バックコート層に含有されるその他の 成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防 腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0236】前記受像材料における構成層(バックコー ト層を含む)には、ポリマーラテックスを添加してもよ い。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防 止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の 目的で使用される。前記ポリマーラテックスについて は、特開昭62-245258号、同62-13166 る。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラ テックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割 れやカールを防止することができる。また、ガラス転移 温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に 添加すると、該層のカールを防止できる。

【0237】インクジェット記録方式には、特に制限は なく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインク を吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利 用するドロップオンデマンド方式 (圧力パルス方式)、 40 電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を 利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、 及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用 するサーマルインクジェット方式、等のいずれであって もよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォ トインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数 射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数の インクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインク を用いる方式、が含まれる。

[0238]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明

はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。な お、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない 限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

【0239】 (実施例1)

<製造例1 (着色微粒子分散物 (B-1) の調製) >イ ソプロピルアルコール4部、tertーブタノール6 部、油溶性ポリマー (PA-14 (酸含量2.07mm ol/g)) 1.2部、及び油溶性染料(D-2)0. 8部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油溶 ℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水30部を添加し た。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分15%の着 色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分 散物(B-1)とする。

【0240】<製造例2(着色微粒子分散物(B-2) の調製) >酢酸エチル3部、シクロヘキサノン0.5 部、油溶性ポリマー (PA-19 (酸含量0.69mm ol/g))1.4部、油溶性染料(D-2)0.6部 の混合液を調製した。一方、前記油溶性ポリマーの酸が 中和される量の2mol/L水酸化ナトリウムと水15 20 部、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウ ム0. 2部の混合液を調製した。この2種の混合液を合 わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下40 ℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製し た。以下、これを着色微粒子分散物(B-2)とする。 【0241】<製造例3~10(着色微粒子分散物(B

-3~B-8)の調製)>製造例1の類似の方法によ *

*り、着色微粒子分散物 (B-3~B-8) を、製造例 2 の類似の方法により、着色微粒子分散物(B-9~B-10) を、それぞれ調製した。

【0242】<製造例11(着色微粒子分散物(B-1 1) の調製) >イソプロピルアルコール4部、tert ーブタノール6部、油溶性ポリマー(PA-19(酸含 量0.69mmol/g))1.2部、油溶性染料(D -2) 0.5部及び例示高沸点有機溶媒(S-2) 0. 3部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油溶 性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80 10 性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80 ℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水30部を添加し た。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分24%の着。 色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分 散物(B-11)とする。

> 【0243】<製造例12(着色微粒子分散物(B-1 2) の調製) >イソプロピルアルコール4部、tert ーブタノール6部、油溶性ポリマー (PC-10 (酸含 量0. 08mmol∕g)) 1. 2部、油溶性染料 (D -2) 0. 4部及び例示高沸点有機溶媒 (S-2) 0. 2部、(S-24) 0. 2部の混合液に、2mol/1 水酸化ナトリウムを油溶性ポリマーの酸が中和される量 を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しな がら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃 縮し、固形分30%の着色微粒子分散物を調製した。以 下、これを着色微粒子分散物(B-12)とする。

[0244]

【表1】

	. ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		Ŧ.	•	•		
分散物 No.	油溶性 ポリマー(1)	分子量 Mn	酸含量 mmol/g	色素(2)	(1):(2)	固形分 重量%	粒径
B-1	PA-14	125000	2.07	D-2	6:4	15	44
B-2	PA-19	24000	0.69	D-2	7:3	20	50
B-3	PA-22	23000	1.39	D-1	7:3	20	63
B-4	PA-26	18000	1.74	D-4	6:4	15	47
B-5	PA-19	24000	0.69	D-10	6:4	15	53
8-6	PA-36	52000	0.48	D-11	6:4	15	51
B-7	PC-10	16000	0.08	D-31	6:4	15	47
8-8	PC-10	16000	0.08	D-33	7:3	20	56
8-9	PA-26	18000	1.74	D-4	7:3	20	49
B-10	PA-28	31000	1.74	D-10	7:3	20	43
B-11	PA-19	24000	0.69	D-2	*1)	24	54
B-12	PC-10	16000	80.0	D-2	*2)	30	62
B-13	PA-19	24000	0.69	H-2	6:4	15	75

*1) (1):(2):(S-2)=12:5:3

*2) (1):(2):(S-2):(S-24)=3:1:0.5:0.5

【0245】なお、表1において、「粒径 (n m) 」 は、体積平均径(nm)を表す(マイクロトラックUP A150;日機装(株)製で測定した値)。

【0246】(試料1の作製)前記製造例1で調製した 着色微粒子分散物(B-1)42部に、ジエチレングリ コール8部、グリセリン8部、トリエチレングリコール 50 を調製した。

モノブチルエーテル5部、硫酸ヘキサエチレングリコー ルモノドデシルエーテルナトリウム 0.5部、ジ(2-エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウム 0.5部、 及びイオン交換水36部を混合し、0.45μmのフィ ルターによって濾過し、水性のインクジェット用インク

【0247】 (試料2~12の作製) 前記試料1の作製 において、前記着色微粒子分散物 (B-1) を、前記製 造例2~12で調製した着色微粒子分散物に代えた以外 は、前記試料1と同様にインクジェット用インクを作製 した。

【0248】 (試料13の作製) 油溶性染料 (D-2) 6.66g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8. 32gを例示高沸点有機溶媒(S-4)7.99g、油 溶性ポリマー(PA-19(酸含量0.69mmol/ g)) 20.0g、及び酢酸エチル50ml中に70℃ 10 にて溶解させた。溶解させる途中で油溶性ポリマーの酸 が中和される量の2mol/l水酸化ナトリウムを徐々 に添加した。この溶液中に500mlの脱イオン水をマ グネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴 型の粗粒分散物を作製した。次に、この粗粒分散物をマ イクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX I NC) にて600barの圧力で5回通過させることで 微粒子化を行なった。更に、できあがった乳化物をロー タリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気がなくなる*

*まで脱溶媒を行なった。こうして得られた油溶性染料の 微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセ リン50g、SURFYNOL465 (AirProd ucts&Chemicals社) 7g、脱イオン水9 00mlを添加してインクジェットインクを作製した。 【0249】 (比較試料1の作製) 下記比較色素 (H-1) 6部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン 8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル1 0部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水6 5部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過し インクジェット用インクを調製した。

【0250】 (比較試料2の作製) 下記油溶性染料 (H -2)を用いて製造例2の類似の方法で着色微粒子分散: 物 (B-13) を製造した (表-1)。 次に前記試料 1 の作製において、前記着色微粒子分散物 (B-1) を (B-13) に代えた以外は、前記試料1の作製と同様 にインクジェット用インクを調製した。

[0251] 【化32】

H-1

(C, I, Direct Yellow 120)

$$H-2$$
 $(CH_3)_3C-C-C-N$
 $C_5H_{11}(t)$
 $C_5H_{11}(t)$
 C_2H_5
 $C_2H_4NHSO_2CH_3$

【0252】(画像記録及び評価)各実施例及び比較例 で得られたインクジェット用インクについて、下記評価 を行った。その結果を表2に示した。なお、表2におい て、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光 性」は、各インクジェット用インクを、インクジェット 40 をA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものを プリンター (EPSON (株) 社製; PM-700C) でフォト光沢紙(富士写真フイルム(株)製;インクジ エットペーパー、フォトグレード) に画像を記録した後 で評価したものである。

【0253】<色調>記録した画像を観察し、A(良 好)、B(不良)として、二段階で評価した。

【0254】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した 画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調 を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両 画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で 50 0%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

評価した。

【0255】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢 紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室 温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いもの Cとして、三段階で評価した。

【0256】 <耐光性>前記画像を形成したフォト光沢 紙に、ウェザーメーター(アトラスC、I65)を用い て、キセノン光 (850001x) を3日間照射し、キ セノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 3 1 OTR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。 なお、前記反射濃度は、1、1、5及び2、0の3点で 測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場 合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で7

[0257]

* *【表2】

No.	着色微粒子分散物	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
試料1	B-1	Α	Α .	Α	A	本発明
試料 2	B – 2	Α	A	Α	Α	本発明
試料 3	B-3	A	A	Α	Α	本発明
試料4	B – 4	Α	Α	Α	A	本発明
試料 5	B-5	Α	Α	Α	Α	本発明
試料 6	B-6	Α	Α	Α	Α	本発明
試料7	B-7	Α	Α	Α	Α	本発明
試料 8	B-8	Α	Α	Α	Α	本発明
試料 9	B-9	Α	Α	Α	Α	本発明
試料10	B-10	Α	A	Α	Α	本発明
試料11	B-11	A	Α	A	A	本発明
試料12	B-12	Α	Α	Α	Α	本発明
試料13	-	Α	Α	Α	Α	本発明
比較試料 1	_	Α	В	В	В	比較例
比較試料2	B-13	В	В	В	В	比較例

【0258】表2から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、粒径が小さく、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0259】 (実施例2)

-試料101の作製-

油溶性染料(D-2)6.66g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8.32gを、例示高沸点有機溶媒(s-2)5.0g、例示高沸点有機溶媒(s-11)8.3g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで撹拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次に、この粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン5※

※0g、SURFYNOL465 (AirProduct s&Chemicals社) 7g、脱イオン水900m lを添加してインクを作製した。

20 【0260】-試料102~107の作製-

試料101の油溶性染料 (D-2) を表3の油溶性染料に変更した以外は、試料101と同様に作製した。

【0261】-比較試料108の作製-

試料101の油溶性染料 (D-2) を前記化合物 (H-2) に変更した以外は、試料101と同様に作製した。 【0262】こうして得られた試料101~試料108の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA (日機装株式会社)を用いて測定した。この結果を表3に示した。

30 【0263】次に、インク試料101~108及び比較 試料を実施例1と同様に評価した。結果を表3に示し た

[0264]

【表3】

試料番号	油溶性染料	粒径(m)	色銅	紙放存性	耐水性	耐光性	備考
EPSON(ID-	-		Α	В	В	В	比較例
試料 101	D-2	5 3	Α	A	Α	A	本発明
試料 102	D-1	49	Α	A	A	A	本発明
試料 103	D-4	68	A	A	A	A	本発明
試料 104	D-10	42	Α	A	A	A	本発明
試料 105	D-11	68	A	A	A	A	本発明
試料 106	D-31	5 1	A	A	A	A	本発明
試料 107	D-33	66	A	Α	A	A	本発明
試料 108	H-2	86	В	В	В	В	比較例

【0265】表3から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0266】(実施例3)実施例2で作製した同じイン 50 と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が

クを、インクジェットプリンターBJ-F850 (CANON社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な証価を行ったところ。実施例2と同様な結果が

得られた。

[0267]

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、取扱性、臭気性、安全性、耐水性、耐光性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含 *

*み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式 に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該 ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性が なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に 優れ、かつ耐水性、耐光性に優れるインクジェット用イ ンク、及び、該インクジェット用インクを用い、高品質 の記録が可能なインクジェット記録方法を提供すること ができる。

74

【手続補正書】

【提出日】平成12年5月8日(2000.5.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】前記<u>イオン</u>性基を有するモノマーとしては、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性基を有するモノマーが挙げられる。前記アニオン性の基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー、などが挙※

※げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【0104】前記カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルアクリレート、ジアルキルアミノエチルメタクリレート等の三級アミノ窓を有するモノマー、などが挙げられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA09 EA11 EA13 FC02

2H086 BA53 BA56 BA60

4J039 AD01 AD02 AD08 AD09 AD10

AD12 AD13 AD22 AD23 AE04

AE06 AE08 BC03 BC05 BC16

BC19 BC20 BC29 BC31 BC32

BC33 BC34 BC36 BC40 BC44

BC50 BC53 BC54 BC56 BC57

BC72 BC74 BC75 BC77 BC78

BC79 BE07 BE12 CA06 EA29

EA35 EA38 EA41 EA42 EA45

EA46 GA24 GA26